

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-058055

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 10-226983

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING
CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.1998

(72)Inventor : NUMATA KOICHI
ISHIDA SHINTARO

(54) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve battery characteristics in the high temperatures, such as high-temperature storage property and a high-temperature cycle characteristic while restricting the elution quantity of manganese at the time of charge by coating a surface of the lithium manganese with the organic compound capable of supplying the ligand.

SOLUTION: An organic compound capable of supplying the ligand desirably includes an amino group and/or a carboxyl group, and coated variable with this organic compound is set suitably at 0.01-1.0 wt.% with respect to the lithium manganese. As an organic compound capable of supplying the ligand, an organic acid such as malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, and amine and amide are used, and among them, the organic acid, especially, malonic acid is used preferably. For manufacturing of the positive electrode material, lithium manganese and the organic compound capable of supplying the ligand are mixed and heated at room temperature to 400°C, preferably at 80-200°C for 30 minutes to 24 hours.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3274993

[Date of registration] 01.02.2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-58055
(P2000-58055A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | テマコード (参考) |
|--------------|-------|---------|-------------|
| H 0 1 M | 4/58 | H 0 1 M | 5 H 0 0 3 |
| | 4/02 | | C 5 H 0 1 4 |
| | 10/40 | | Z 5 H 0 2 9 |

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-226983

(22) 出願日 平成10年8月11日 (1998.8.11)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 沼田 幸一

広島県竹原市港町一丁目8番11号

(72) 発明者 石田 新太郎

広島県竹原市本町二丁目7番1号

(74) 代理人 100076532

弁理士 羽鳥 修

Fターム (参考) 5H003 AA04 BB03 BB05 BC05 BD04

5H014 AA02 BB08 EE01 EE10 HH01

5H029 AJ05 AK03 AL06 AL12 AM05

AM07 DJ08 EJ11 HJ01

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料

(57) 【要約】

【課題】 充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたリチウム二次電池用正極材料を提供する。

【解決手段】 配位子を供給可能な有機化合物でマンガン酸リチウムの表面を被覆したことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 配位子を供給可能な有機化合物でマンガン酸リチウムの表面を被覆したことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項2】 上記有機化合物が、アミノ基及び／又はカルボキシル基を含むことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項3】 上記有機化合物の被覆量がマンガン酸リチウムに対して0.01～1.0重量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項4】 上記請求項1、2又は3に記載の正極材料を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極材料に関し、詳しくは電解液との反応性を抑制し、マンガンの溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の電池の高温特性を向上させたリチウム二次電池用正極材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年のパソコンや電話等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩によりそれらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でもリチウム二次電池は最も小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。上記の要望を満たすリチウム二次電池の正極材料としてはコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMnO_2)等がある。これらの複合酸化物はリチウムに対し4V以上の電位を有していることから、高エネルギー密度を有する電池となり得る。

【0003】上記の複合酸化物のうち LiCoO_2 、 LiNiO_2 は、理論容量が280mAh/g程度であるのに対し、 LiMnO_2 は148mAh/gと小さいが、原料となるマンガン酸化物が豊富で安価であることや、 LiNiO_2 のような充電時の熱的不安定性が無いことから、EV用途等に適していると考えられている。

【0004】しかしながら、このマンガン酸リチウム(LiMnO_2)は、高温においてマンガンが溶出するため、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性に劣るという問題がある。このことが、マンガン酸リチウムをリチウム二次電池の正極材料として実用化するための大きな問題となっている。

【0005】このことは、高温でマンガンが有機電解液中に溶出し、溶出したマンガンが負極やセパレーターに析出して電池反応を阻害するためといわれている。そのために、マンガン酸リチウムからのマンガンの溶出を抑制することが、高温保存性、高温サイクル特性を向上させるために必要であった。

【0006】このために、無機化合物によってマンガン酸リチウムの表面を被覆することが報告されている。これは、水溶液反応によりマンガン酸リチウム上にニッケル又はコバルトの水酸化物又は酸化物を析出してマンガン酸リチウムを被覆する方法である。しかし、この方法では製造工程が複雑になるばかりでなく、水溶液中で処理することによるマンガン酸リチウムのダメージが懸念される。

【0007】従って、本発明の目的は、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたリチウム二次電池用正極材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

【0009】本発明者らは、マンガン酸リチウムの表面に、特定の有機化合物を化学的又は物理的に被覆することにより、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0010】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、配位子を供給可能な有機化合物でマンガン酸リチウムの表面を化学的又は物理的に被覆したことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のリチウム二次電池用正極材料は、配位子を供給可能な有機化合物でマンガン酸リチウム(LiMnO_2)の表面を化学的又は物理的に被覆するものである。

【0012】このマンガン酸リチウムの製造に用いられるリチウム原料としては、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、硝酸リチウム(LiNO_3)、水酸化リチウム(LiOH)等が挙げられる。また、マンガン原料としては、二酸化マンガン(MnO_2)、三酸化二マンガン(Mn_2O_3)、オキシ水酸化マンガン(MnOOH)等が使用できる。マンガン原料としては MnO_2 が特に好適に使用できる。その理由としては、 MnO_2 はリチウムの一次電池用正極材料として利用されており、リチウムを構造内に取り込みやすいことや、特に電解 MnO_2 ではタッピング密度を大きくしやすいことが挙げられる。なお、マンガン原料として二酸化マンガンを用いた場合に、リチウム原料として水酸化リチウムを用いると、ロータリーキルン焼成の場合には、炉心管への付着が激しく実用上問題があり、また、こうして得られたマンガン酸リチウムをリチウム二次電池の正極材料に使用すると、電池性能が低下するので好ましくない。これらのリチウム及びマンガン原料の中で、二酸化マンガンと炭酸リチウムの組み合わせが最も好ましい。

【0013】これらリチウム及びマンガン原料は、より大きな反応断面積を得るために、原料混合前あるいは後に粉碎することも好ましい。秤量、混合された原料はそのままでもあるいは造粒して使用してもよい。造粒方法は、湿式でも乾式でも良く、押し出し造粒、転動造粒、

流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒、加圧成形造粒あるいはロール等を用いたフレーク造粒でも良い。

【0014】このようにして得られた原料は、焼成炉内に投入され、600～1000℃で焼成することによって、マンガン酸リチウムが得られる。単一相のマンガン酸リチウムを得るには600℃程度の焼成温度でも十分であるが、焼成温度が低いと粒成長が進まないで750℃以上の焼成温度、好ましくは850℃以上の焼成温度が必要となる。ここで用いられる焼成炉としては、ロータリーキルンあるいは静置炉等が例示される。焼成時間は1時間以上、好ましくは5～20時間である。このマンガン酸リチウムの中でもスピネル型マンガン酸リチウムが4V級の電位を有することから特に好ましく用いられる。

【0015】また、配位子を供給可能な有機化合物としては、アミノ基及び／又はカルボキシル基を含むものが好ましく、具体的にはマロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸等の有機酸やアミン、アミド等が挙げられる。これらの中でも有機酸、とりわけマロン酸が好ましく用いられる。

【0016】この配位子を供給可能な有機化合物の被覆量は、上記マンガン酸リチウムに対して、好ましくは0.01～1.0重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。有機化合物の被覆量が0.01重量%未満では高温保存性が低下し、また2.0重量%を超えると初期容量が低下する。

【0017】次に、本発明のリチウム二次電池用正極材料の製造方法について説明する。本発明では、このマンガン酸リチウムと配位子を供給可能な有機化合物を混合し、例えば室温～400℃、好ましくは80～200℃で熱処理してリチウム二次電池用正極材料とする。熱処理温度が400℃超では高温保存性に劣る。また、熱処理時間は30分～24時間が適当である。

【0018】本発明のリチウム二次電池は、上記正極材料とアセチレンブラック等の導電材とテフロンバインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、また、負極にはリチウム又はカーボン等のリチウムを吸蔵、脱蔵できる材料が用いられ、非水系電解質としては、六フッ化リンリチウム(LiPF₆)等のリチウム塩をエチレンカーボネート-ジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したものを用いられるが、特に限定されるものではない。

【0019】本発明のリチウム二次電池は、充電状態でのマンガンの溶出を抑制することができるので、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させることができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【0021】【実施例1】二酸化マンガン1kgに炭酸

リチウム230gを加えて混合し、箱型炉中800℃で20時間焼成してマンガン酸リチウムを得た。このようにして得られたマンガン酸リチウム100gとエタノールを溶解させたマロン酸0.5gを混合し、120℃で10時間加熱して正極材料を得た。得られた正極材料90重量部、導電剤としてアセチレンブラック3重量部及び結着剤としてテフロン7重量部を混合して正極合剤を作製した。

【0022】このようにして得られた正極合剤を用いて2016型コイン電池を作製した。負極には金属リチウムを、電解液には1モルLiPF₆/エチレンカーボネート-ジメチルカーボネート(1:1)混合溶媒を用いた。

【0023】このようにして得られた電池について、25℃で電流密度0.5mA/cm²として、電圧4.3Vから3.0Vの範囲で5サイクル充放電試験を行なった。その後、この電池を50℃の環境下で同条件で50サイクル充放電し、1サイクル目の放電容量を100とした時の、50サイクル目の放電容量を容量維持率として確認した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0024】【実施例2】マンガン酸リチウムと混合する有機化合物をこはく酸0.5gとし、加熱温度を150℃とした以外は、実施例1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0025】【実施例3】マンガン酸リチウムと混合する有機化合物をグルタル酸0.5gとし、加熱温度を100℃とした以外は、実施例1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0026】【実施例4】マンガン酸リチウムと混合する有機化合物をアジピン酸0.5gとし、加熱温度を150℃とした以外は、実施例1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0027】【実施例5】マンガン酸リチウムと混合する有機化合物をマロン酸0.01gとした以外は、実施例1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0028】【実施例6】マンガン酸リチウムと混合する有機化合物をマロン酸1.0gとした以外は、実施例1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0029】【実施例7】マンガン酸リチウムと混合する有機物をマロン酸0.001gとした以外は、実施例

1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0030】〔実施例8〕マンガン酸リチウムと混合する有機化合物をマロン酸2.0gとした以外は、実施例1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

*

| | 有機化合物 | 被覆量 (g) | 熱処理温度 (℃) | 初期容量 (mAh/g) | 高温保存後容量維持率 (%) |
|-------------|---------|------------|--------------|-----------------|-------------------|
| 実 施 例 | 1 マロン酸 | 0.5 | 120 | 103 | 63 |
| | 2 こはく酸 | 0.5 | 150 | 101 | 67 |
| | 3 グルタル酸 | 0.5 | 100 | 102 | 68 |
| | 4 アジピン酸 | 0.5 | 150 | 100 | 59 |
| | 5 マロン酸 | 0.01 | 120 | 103 | 50 |
| | 6 マロン酸 | 1.0 | 120 | 95 | 68 |
| | 7 マロン酸 | 0.001 | 120 | 103 | 43 |
| | 8 マロン酸 | 2.0 | 120 | 72 | 75 |
| 比較例1 | — | — | 120 | 103 | 40 |

【0033】表1に示されるように、実施例1～8は、初期放電容量及び高温保存後容量維持率に優れている。特に、各有機化合物を一定範囲で被覆した実施例1～6は、比較例1に比較して、初期放電容量を同等に維持しつつ、高温保存後容量維持率を大幅に向上させることができる。

【0034】図1にマロン酸のTG-DTA曲線、図2に実施例1のTG-DTA曲線をそれぞれ示す。マロン酸には500℃までに発熱ピークは見られないが(図1)、実施例1は300℃付近に重量減少を伴う発熱ピークが見られる(図2)。これは、マロン酸のカルボキシル基がマンガン酸リチウム中のマンガンと何らかの結合をしていることを示しており、昇温によりこの結合が切れ、被覆した有機化合物が燃焼するときに発熱が起

*【0031】〔比較例1〕マンガン酸リチウムに有機化合物を混合しなかった以外は、実施例1と同様に正極材料の合成、電池の作製を行い評価した。50℃での初期放電容量と50サイクル後の容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

る。従って、本実施例では被覆した有機化合物とマンガン酸リチウムが化学結合しているが、単なる物理的な被覆だけでもマンガンの溶出は抑制できる。

【0035】

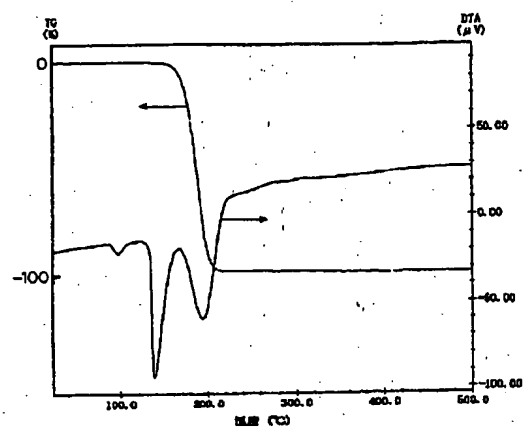
【発明の効果】以上説明したように、本発明のリチウム二次電池用正極材料は、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、マロン酸のTG-DTA曲線を示すグラフ。

【図2】図2は、実施例1のTG-DTA曲線を示すグラフ。

【図1】



【図2】

